



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1937, 11(3): 225-232

ISSUE DATE:

1937-06-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46092>

RIGHT:

抄

録

20. 電子衝撃によるメタン分子の
解離及び電離L. G. Smith, *Phys. Rev.*, 51, 263~275 (1937).既に, Tate, Smith, Vaughan 及び Bleakney が
用ひたと同様の装置を用ひて, 次の結果を得た.

(陽イオン)

観測された イオン	可能な過程 $\text{CH}_4 \rightarrow$	
H^+	$\text{H}^+ + \text{CH}_3 + \text{H}$	(1)
	又は $\text{H}^+ + \text{CH} + \text{H}_2$	(2)
	$\text{H}^+ + \text{C} + 3\text{H}$	(3)
H_2^+	$\text{H}_2^+ + \text{C} + 2\text{H}$	(4)
H_3^+	$\text{H}_3^+ + \text{C} + \text{H}$	(5)
	又は $\text{H}_3^+ + \text{CH}^-$	(6)
C^+	$\text{C}^+ + 4\text{H}$	(7)
CH^+	$\text{CH}^+ + 3\text{H}$	(8)
	又は $\text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H}$	(9)
CH_2^+	$\text{CH}_2^+ + \text{H}_2$	(10)
	$\text{CH}_2^+ + 2\text{H}$	(11)
CH_3^+	$\text{CH}_3^+ + \text{H}$	(12)
CH_4^+	CH_4^+	(13)

(陰イオン)

H^-	$\text{H}^- + \text{CH}_3$	(14)
	$\text{H}^- + \text{CH} + \text{H}_2$	(15)
	$\text{H}^- + \text{CH}_2 + \text{H}$	(16)
	$\text{H}^- + \text{CH}^- + \text{H}_2$	(17)
	又は $\text{H}^- + \text{CH}_3^+$	(18)
C^-	$\text{C}^- + \text{H}^+ + 3\text{H}$	(19)
CH^-	$\text{CH}^- + 3\text{H}$	(20)
	$\text{CH}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}$	(21)
	又は $\text{CH}^- + \text{H}_3^+$	(22)
	$\text{CH}_2^- + 2\text{H}$	(23)
CH_2^-	$\text{CH}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}$	(24)
	又は $\text{CH}_2^- + \text{H}_2^+$	(25)

観測した 外見電圧	最少計算エネルギー ボルト
(1) 22.7	21.6
(2) 22.7	20.6
(3) 29.4	28.6
(4) 27.9	26.0
(5) 25.3	24.1 - D(H_3^+)
(6) 25.3	20.6 - D(H_3^+) - E(CH)
(7) 26.7	26.3
(8) 23.3	11.6 + I(CH)
(9) 23.3	7.1 + I(CH)
(10) 15.7	3.7 + I(CH_2)
(11) 22.9	8.1 + I(CH_2)
(12) 14.4	4.5 + I(CH_3)
(13) 13.1	I(CH_4)
(14) 6.1	3.8
(15) 6.9	6.4

(16) 7.3	7.4
(17) 18.0	≤ 18.1
(18) 18.0	≤ 13.7
(19) 27.4	26.7
(20) 10.2	11.6 - E(CH)
(21) 24.5	25.1 - E(CH)
(22) 24.5	20.6 - D(H_3^+) - E(CH)
(23) 8.9	8.1 - E(CH_2)
(24) 23.4	21.6 - E(CH_2)
(25) 23.4	19.0 - E(CH_2)

上記の過程を決定するために, C と 4 個の H の可
能な結合の状態のエネルギーを CH_4 を零として,
今迄の最良の data より, $\text{CH}_3 + \text{H}$ 3.7 ボルト.
 $\text{CH}_3 + \text{H}$ 4.5 ボルト $\text{C} + 2\text{H}_2$ 6.2 ボルト. $\text{CH} + \text{H}$
+ H_2 7.1 ボルト. $\text{CH}_2 + 2\text{H}$ 8.1 ボルト. $\text{C} + 2\text{H} +$
 H_2 10.6 ボルト. $\text{CH} + 3\text{H}$ 11.6 ボルト. $\text{C} + 4\text{H}$ 15.1
ボルトとして, これに過程中に生ずべき電離エネル
ギー I, 解離エネルギー D, 電子親和力 E を計算
して加へ, かくして得たる最少計算エネルギーを観
測値と一致する様に過程を決定した. この計算中に
於て H^+ の高い方の外見電圧, C^+ C^- の外見電圧
から, 各々の獨立に三つの CH_4 分子の原子への解
離エネルギーの上限が決定せられ, それより C の昇
華熱(ダイヤモンドの状態にある原子から ^3P 状態の
原子よりなるガスに迄 C を變ずるために, 一分子
の C が吸収するエネルギー) L (C) の三つの上
限が決定された即ち $L(\text{C}) \leq 6.1 \pm 0.6$, $L(\text{C}) \leq 5.7$
 ± 0.7 , $L(\text{C}) \leq 6.0 \pm 0.9$ ボルトである. この値は最
近 CO の解離前効果による data から定められた L
(C) = 1.68 ± 0.5 Kcal., 123.6 ± 0.5 Kcal 又は 107.2
 ± 0.5 Kcal 中の 168.8 Kcal には一致せぬが 123.6
Kcal とはよく一致する. 又 CH_3 , CH_2 , CH の電
離電圧の上限が I (CH_3) ≤ 9.9 ボルト I (CH_2) \leq
12.0 ボルト I (CH) ≤ 11.7 又は 16.2 ボルトとし
て決定せられた.

又表よりして, イオンが生ずる過程中多く起るの
は, 母分子が出来ただけ多くの部分に分れる過程で
あることがしられた. 表に於て(5) (8) (21) (24) の
過程が (6) (9) (22) (25) よりも多くおこる. 尚,
の電子衝撃による生成物の勵起運動の全エネルギー
は, 二三の例($\text{CH}_2 - \text{H}_3$ 等)を除く外は 2 ボルトを超
えない.

(石川)

21. 近赤外に於ける臭素の吸収帯

O. Darbyshire, *Proc. Roy. Soc. [A]*,

159, 93~109 (1937).

Br_2 の吸収帯に關する Kuhn 及 Nakamura (共に 1926) の研究に次いで Brown [*Phys. Rev.*, **38**, 1170 (1931); **39**, 777 (1932)] は領域 λ 5113~6590 Å 及 6448~7605 Å に於て夫々 $^3\Pi_{ou} \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ 及 $^3\Pi_{ou} \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ の二帯系を見出した。之を假りに主帯系及極赤帯系と云ふ。前者の勵起状態は臭素原子 $^3P_{3/2}$ 及 $^3P_{1/2}$ に分解し、後者の勵起状態は 2 個共に $^3P_{3/2}$ に分解する。著者は上の研究を赤外領域 8500 Å 迄延長して新しい吸収帯の測定を行つた。

吸収層の長さは 470cm, 側管中に臭素を入れその温度を $18^\circ\sim 75^\circ\text{C}$ に保ちて管中の蒸気壓を加減する。吸収管の温度は常温より 400°C 迄變へ、その間に 50° 毎に撮影する。乾板はイルフォード赤外乾板をアムニアで増感して用ふ。

其の結果、極赤帯系に就ては Brown の測定値 $v''=1\sim 5$ に次で、 $v''=5, 6, 7, 8$ に屬する新吸収帯を測定し得た。主帯系に就ては Brown の $v''=0\sim 5$ に次で、 $v''=8\sim 14$ 迄を新しく測定し得たがその間に挟まる $v''=6$ 及 7 の吸収帯 (λ 6600~7100 Å の間) は、極赤帯系の一部と重複し合つて全然観測し得なかつた。極赤帯系の中の三帯に就て同位元素効果を測定し、之よりこの帯系の v' の値を定める事が出来た。それは Brown が暫定的に設けた v' の値に $+7$ を増さねばならぬ。(主帯系の v' 値は既に Brown に依つて定められてゐる。) 是等の新吸収帯の測定値より一層正確に Br_2 の分子恒数が定まる。その中重なるものをあぐれば

	$^1\Sigma_g^+$	$^3\Pi_{ou}^+$	$^3\Pi_{1u}$
$\omega_e (\text{cm}^{-1})$	324.26	167.9	170.7
$X_e\omega_e (\text{cm}^{-1})$	1.145	1.84	3.69
(v'=1~13) (v'=1~15) (v'=6~15)			
$v_e (\text{cm}^{-1})$	—	15918	13814
$D_0 (\text{e-volts})$	1.961	0.459	0.269
$r_e (\text{\AA})$	2.23	2.65	(2.64)

是等の數値により Br_2 分子の Morse 曲線を畫いてゐる。(北川)

22. OD の λ 2708 及 λ 2756 帯M. Ishag, *Proc. Roy. Soc. [A]*,

159, 110~122 (1937).

99.2%の重水蒸氣中の放電により、OD 分子の發光スペクトルを EI 分光器にて撮影し (分散度、 λ

2700 に於て 3.6 \AA/mm.), λ 2708 及 λ 2756 の二帯に就き微細構造分析を行つた。

OD 帯系は OH 帯系と同じく $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ 轉移に屬し、上にあげた OD の二帯は夫々 OH の λ 2608 (2,0) 及 λ 2677 (3,1) に相當してゐる。[本誌, **10**, (組) 287, (昭11) 参照]. OD 帯は OH 帯によく類似し帯頭は二重項構造をなし赤方に暈する。但し OD 分子の慣性能率の大なる爲、その迴轉線の相互の間隔は甚だ縮まつてゐる。微細構造分析の詳細は略す。原文には尙測定した總ての迴轉線を各枝に分類した表を掲げてゐる。分析の結果定められた迴轉恒数を OD と OH と比較して示せば下の如くである。

帯	$B'v (\text{cm}^{-1})$	$D'v (10^{-3} \text{ cm}^{-1})$
OD λ 2708	8.367	-0.577
OH λ 2608		
OD λ 2756	15.283	-2.00
OH λ 2677		
OD λ 2708	8.042	-0.555
OH λ 2677		
OD λ 2756	14.458	-2.09
OH λ 2677		
	$B''v (\text{cm}^{-1})$	$D''v (10^{-3} \text{ cm}^{-1})$
OD λ 2708	9.865	-0.430
OH λ 2908		
OD λ 2756	9.540	-0.350
OH λ 2677		

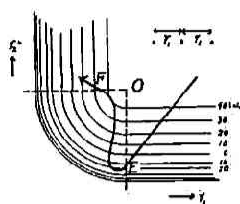
(北川)

23. 分子系に於けるエネルギー遷移

H. Gershinowitz, *J. Chem. Phys.*,

5, 54-59 (1937).

三原子が一直線上にある時反應の起る確率が最大である。その際根本問題はエネルギー遷移にて、二個の原子が相離れる前に相對的飛行エネルギーの一部を第三體 "third body" により失ふ確率を決定する事にある。勿論これは量子的現象にて、攝動論を用ひて解かんとした研究が二三あるが常に數學的困難に出逢つた。力場 "potential field" の量子的性質を表はすにエネルギー曲面を用ひ、核の運動の決定には古典力學を用ひる方法は當問題にある解答を與へると思はれる。



今、圖の如き簡単な曲面(坐標軸は直角、彎曲部は O を中心とする圓周の一部)を考へて見る。質點“mass point”は高原より谷

に入つても彎曲部に入らなければ再び高原上に戻される。何となれば谷に平行及び直角の方向の間のエネルギー遷移が起らないから。彎曲部に入れば次の如く遷移は起り、質點は谷に止る。即ち三個の原子により二原子分子が生成される。彎曲部では角運動量 $M = \mu r^2 \dot{\theta}$ (μ は平均質量、 r は中心 O よりの距離、 $\dot{\theta}$ は角速度)が conserve される。従つて質點が E より入り F より出るとし、半徑に直角即ち谷に平行な方向のエネルギー量 $M^2/2\mu r^2$ を考へれば、 $M^2/2\mu r_e^2 - M^2/2\mu r_f^2 > 0$ ($\therefore r_e > r_f$) にて、この差だけエネルギーは底に直角な方向より平行な方向へ遷移するので、質點は谷に止り得る。故に安定な二原子分子が出来る爲には、 M と r_e が大で、 r_f が小であればよい。尙、彎曲度の大きな程、 r_e と r_f の差が大なる確率は増す故、エネルギー遷移率は大きい。これは力場が第三體により擾亂される場合である。更に質點は必ずしも彎曲部を通過する必要はないポテンシャル障壁で跳返へされる場合でも遷移は起り得る。何となれば、再び谷の直線部に戻る點は入つた點と異なる。これは二原子分子と不活性ガス原子との作用の如く、谷の端に丘のある場合である。(次項の圖参照)

エネルギー遷移率—“reactivity”は等高線の“curvature”の變化の割合で表はされる事を述べた。音響分散の實驗結果より得られたエネルギー遷移率と反應速度測定の結果より得られたその間には非常に差があり、後者は前者に比べ非常に大である。前者の實驗は低温なれば質點は谷の底を動くに反し、後者では分子は勵起されてゐる爲谷の兩側に振動しながら動く、従つて遷移の起る曲面の部分と比較すると解る。尙、この事は動力學的術語を用ふれば、エネルギー遷移の起る時の分子の重心の距離に付いて言へば“collision diameter”が異なるのであり、粒子の幾何學的配置に付いて言へば“steric factor”が異なるのである。即、“transition probability”が異なるのである。

以上三原子系曲面より得られた結論は他にも應用

出来る。衝突する粒子の相互作用はその勵起状態により異なり、エネルギー遷移の確率は衝突の種々の型により異なる。(水渡)

24. 遊離原子の再結合速度

E. Rabinowitch, *Trans. Farad. Soc.*,

33, 283~293 (1937).

前報 (*Trans. Farad. Soc.*, 31, 689; 32, 907; *J. Chem. Phys.*, 4, 497—本誌 10, 806 抄録)にて種々の第三體 (X) の存在に於けるハロゲン原子 (A) の三重衝突 $A + A + X \rightarrow A_2 + X$ による再結合速度 $-\frac{d[A]}{dt} = C_1[A]^2[X]$ を求めた。その結果は表の如く、 C_1 の値は普通に考へられるよりも非常に大である。 [$C_1 \times 10^{32}$, 濃度 molecules/cc.]

	He	A	H ₂	N ₂
Br.....	0.76	1.3	2.2	2.5
I.....	1.8	3.8	4.0	6.6
	O ₂	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₆
Br.....	3.2	3.6	5.4	—
I.....	10.5	12	18	100

Steiner は、例へば沃素に付いて、再結合は I_2 分子の正規状態 $^1\Sigma$ の曲線に沿つてのみ起ると述べてゐる。従つて statistical factor は $\frac{1}{16}$ となる。(I 原子の正規状態 $^2P_{3/2}$ の統計學的重價は 4 となれば、二原子にて 4^2 ; $^1\Sigma$ のそれは 1) しかし他の $^3\Pi$, $^3\Pi_2$ 状態の曲線に沿つても同様に起り得ると考へれば $\frac{5}{16}$ となる。尙、第三體の擾亂影響を考へると、 $^3\Pi$ や反撥状態の曲線に沿つて起らないとも限らない。 C_1 の大なる事よりすれば、Steiner の統計學的制限は弛めねばならぬ。

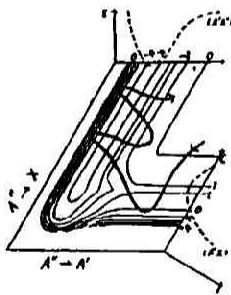
三重衝突には次の二つの場合が考へられる。

(a) 二個の A 原子間の衝突が先に起る。即、 $[A' + A''] + X$ 。この時の衝突數は $Z_{(AA)X} = z_{AA} \tau_{AA} Z_{AX}$ (b) $[A' + X] + A''$ 。 $Z_{(AX)A} = z_{AX} \tau_{AX} Z_{AA}$ 。茲に、 $Z_{AA}(Z_{AX})$ は單位體積、單位時間中の $A + A$ ($A + X$) の全衝突數、 $z_{AA} (z_{AX})$ は一個の A に付ての衝突數、及び $\tau_{AA} (\tau_{AX})$ は衝突期間、従つて $z_{AA} \tau_{AA} (z_{AX} \tau_{AX})$ は單位時間に一個の A が他の A (X) と衝突状態に於て見出される確率を示す。X が異なれば (a) では Z_{AX} が異り、(b) では $z_{AX} \tau_{AX}$ が異なる。より大なる分子半徑はより小なる分子速度により相殺されるから、 Z_{AX} の差は少いとしてよい。然

るに、実験結果によれば C_1 は大に異なるから (b) の方が反応に大なる役割ををすると思はれる。扱、三重衝突にて再結合の確率を β とすれば、 $C_1 = 8\sqrt{2} \pi \sigma_{AX}^2 \sigma_A^2 \sqrt{\frac{RT}{\mu_{AX} M_A}} (2 \tau_{AA} + \tau_{AX}) \beta$; $G_{AX} = \frac{\sigma_A + \sigma_X}{2} \sqrt{\frac{M_A M_X}{M_A + M_X}} (Z_{tr1} = Z_{(AA)} X + Z_{(AX)} A)$ なり。これに実験より得た C_1 , 分子直径に對する Sutherland's correction より計算した $(2 \tau_{AA} + \tau_{AX})$ 及び既知の値を入れ β を出して見る。(1) $X = N_2$, O_2 , CH_4 , CO_2 — $\beta \approx 1$ 即、各衝突毎に再結合が起る。(2) $X = He$, A , H_2 —少し減少するが、尙 $\beta > \frac{1}{10}$ である。(3) $X = C_6H_6$ — $\beta > 1$ 。この場合は他の機構が入るらしい。

音響分散の実験結果よりすれば、衝突による振動量子の勵起の確率は 10^{-2} — 10^{-4} である。然し共鳴螢光に對する衝突の影響の実験結果よりすれば、本実験の再結合の場合の如く、殆んど1である。これは既に高き振動量子を有する分子の衝突に於ては振動と飛行とのエネルギー遷移は容易である事を意味す。この遷移はポテンシャル曲面によりよく説明される。遷移の効率に等高線の "asymmetry" の度による。H, それは (1) 坐標軸の角度、即 A と X の質量の比 ($M_A = M_X$, 60° ; $M_A/M_X = \infty$, 90°). (2) A 原子の縮小度。(3) A と X とのポテンシャル曲線即ち相互力の異り等により左右される。

最後に Lord Rayleigh の活性窒素に關する実験結果を吟味するに、 N 原子の生命は非常に長いものと思はれるが、その再結合による消失速度は上述のハロゲンの場合と同程度のものである。



(水渡)

25. 自由基の確認法としての吸収スペクトル

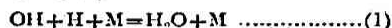
O. Oldenberg, *J. Phys. Chem.*,

41, 203~7 (1937).

吸収スペクトル法を化学反応動力學に應用する時には連鎖運搬體として重要な役割を演ずるところの自由基を確認し得るのみならず、反應速度自身も測定可能となり、從つて其の反應機構に就いても重要な暗示を得る場合が屢々ある。本報文に於ては

著者が既に水蒸氣の放電によりて生じたる基に就いて研究せる結果を纏めて報告し此の方法の長短を論じて居る。

水蒸氣の放電によつて生じたる OH 基が放電停止後 0.4 秒後に於ても猶存在し得る事は既に報告せる所である。OH 基の消失機構として次の三つの反應が考へられる。



此の式中 (1) が最可能なる事を次の實驗事實より推論して居る (a) 同一濃度の OH に就き其の消失速度を吸収線の強度比較によつて測定せるに第三體として加へられたる IL_2O , He の壓力に比例するを見た。之より (3) は不可能として居る。(b) H_2O_2 の吸収スペクトルを検せるに之は放電停止直後に於て既に確認し難きを知つた。之より (2) は不可能であるとした。

次に吸収スペクトル法の長所は上述の如く、極微量の自由基及自由原子をも確認し得る事、迅速反應に應用して其の階段反應を究め得る事等である。然し其の短所として次の事等を挙げ得やう。(i) 自由基が二原子的、OH, NH, CH, CN 等の如きもので無ければならぬ。HIO₂ の如き三原子的のものであつて其の吸収スペクトルが未知のものであり、理論的にも豫言出来ぬものなる時は此の方法はも早適用出来ぬ。(ii) 反應氣體或は生成體が自由基の吸収スペクトルを不明にする場合には適用出来ぬ。(iii) 上述の如き微弱なる吸収スペクトルは分解能の大なる分光器で撮らねばならぬ。之が爲に格子分光器を使用する時には其の強度を大にする爲め光源に特別の注意を拂はねばならぬ。又、反應器は吸収管としての特質を備ふべき事等である。(李)

26. 低壓に於ける酸素及水素の反應

W. H. Rodebush, *J. Phys. Chem.*,

41, 283~91 (1937).

酸素分子及酸素原子は反應動力學的には異常行動を呈する場合が多い。例へば之等を含む氣相二分子反應は普通殆ど進行しない (2~3 例外はある)。斯る異常行動の眞因は O_2 及 O の最低エネルギー項が共に三重項なる事に存在する。何となれば酸化される相手の物質及酸化生成物は正常状態に於て共に單

重項であるから、斯る酸化反応は多重性に變化を供ふ反應にして、之は起りにくい反應とされて居るからである。著者は掲題の反應に就き、此の難反應性が何の程度に於て妥當なるかを、此の反應の連鎖機構を明かにする目的を以て其の部分反應と思はしきものに就き調べてゐる。

實驗方法は一つの瓦斯或は混合物を無極放電によつて解離せしめ、其の生成物を固体 CO_2 或は液体空氣で冷却せる trap を通して速かに引き出し、後 trap 内の生成物を調べるのである。もしも氣相反應を充分に起さしめ様と思ふ時には放電管と trap との間に 5l のフラスコを挿入するのである。其の壓力は 0.3~0.7mm であつてフラスコを通過するに要する時間は約 30 sec である。

O と H_2 との反應 O 及 H_2 は低壓に於ては氣相に於ても亦液体空氣の trap 内に於ても絶対に反應しない。即ち $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}$ は多重性に變化を供ふ反應なること、又高活性化熱のために起らざるが如く、 $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$ は高活性化熱のために起らぬ様である。

H と O_2 との反應 之は容易に反應して H_2O 及 H_2O_2 を生ず。然し之等の生成に先立ちて或種の氣相反應が行はれて居る事は次項の諸實驗によつて明瞭であるが、それが $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ (吸熱反應 -10 Kcal) ではなく恐らく $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HOO}_2$ なるものであらうとして居る。

H_2O_2 の生成反應 H_2O_2 は次の二方法によつて多量に生成される。一つは上記 $\text{H} + \text{O}_2$ の反應にして、他は水蒸氣の無極放電である。共に液体空氣の trap を使用せざれば H_2O_2 の生成は悉く、 CO_2 trap を用ふれば H_2O_2 は殆ど生成しない。之より H_2O_2 は液体空氣の trap の壁にて生成されるものである事が解る。然らば H_2O_2 を生成する活性物質は此の兩反應に於て尖々如何なるものであらうか。水蒸氣放電に於ては之が OH であつて、液体空氣の trap 壁にて $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$ によりて H_2O_2 を生ずるのであり、 $\text{H} + \text{O}_2$ (H_2 及 O_2 の混合瓦斯の放電に於ける現象は全く此の場合に等しい) の場合には上述の如く HO_2 を生じ、その trap 壁内の第二次の反應によつて H_2O_2 を生ずるものであるとした。(上述の如き定性的實驗より推論してゐる。以下参照。)

HO_2 分子 著者は水蒸氣放電の場合には放電管

と trap 間に 5l のフラスコを挿むと H_2O_2 の生成量は激減するが H_2 及 O_2 混合瓦斯の場合には之が殆ど不變なる事を認めた。之は前者の場合には $\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ (器壁反應として居る) により H_2O_2 を生成する活性物質 OH が trap に達しない事によるものであり、後者の場合には少くとも 30 sec 以上の平均生命を有する H_2O , OH ならざる或種の活性物質が放電管より出づるによるものとした。而して之を Marshall, Bates, 等に倣ひて HOO_2 なりとした。之は Ag 箔によりて H_2 及 O_2 に分解するとした。

以上の結果から水素及酸素間の、反應に就き、多重性に變化を供ふ反應の難反應性を強調することは尙ほ早計の様であるが、此の傾向の現れてゐる事は事實の様である。H 及 O_2 間の反應は急速反應なるが故に之は尙ほ研究すべき餘地があるとしてゐる。(李)

27. BaO の蒸發速度

G. Herrmann, Z. physik. Chem. [B],

35, 298~308 (1937).

熱電子管の酸化物被覆陰極の電子放出能がその土臺となる軸金屬の種類に依つて著しい差異を示す事は認められて居るが、その理由は未だ明瞭ではない。著者はこの問題を考へる参考としてこの種の陰極に用ひられる BaO の蒸發速度が、その軸金屬に依つて如何に影響されるかを觀察せんとしたのである。

軸金屬としては Pt, Au, Ni, Cu の薄片を用ひ、この上に BaCO_3 を強り熱分解に依つて BaO とする。加熱は W 線に依つて間接に行はれ、高眞空中に密封した後一定温度の下に一定時間加熱した後外壁に蒸發沈着したものを化學的に定量するのである。

この時試料の温度の測定は光學的になされたのであるが、その輻射係数が不明であるから、その値の既知である Cr_2O_3 を BaO の表面に貼りつけて之を基準として比較して (Fleck methode) BaO の輻射係数として 0.65 μ の光に對して、0.18~0.30 の値を得た。

その結果各金屬を通じて、 $\log m/\sqrt{T}$ と $\frac{1}{T}$ が同一直線關係にある事を知つた。但し、m は蒸發速度 $\text{g}/\text{cm}^2 \text{ sec}$ である。これから Clausius-Clapeyron の法則に依つて

$$\log p = -2.60 \cdot 10^4/T + 13.44$$

なる関係が導かれた。

この結果から見ると軸金属の種類は BaO の蒸発速度には殆ど影響を與へないと云ふ事になる。然るに電子放出能に関しては之と大いに異なり、軸金属の影響が極めて大きい。例へば Pt を軸とするものは 1500° K で 8 分間加熱しても電子放出に著しい差を認めないのに、Ni を軸とした場合には僅か 1 分間 1500° K で加熱した上で Pt の時の 100 倍にも及ぶ電子放出を示した。

尙 Ni の時には Pt の場合に比し、活性化操作中に酸素放出の割合が大である事が推定された。

以上の事實から Ni を軸とした場合には Pt を用いた時に比し、BaO の還元が起り易く、斯くして生ずる Ba が電子放出能に重要な役割をなすのであつて、この BaO の還元は固相に於ては起らず、氣相中或は蒸発の瞬間に行はれるものであらうと推定された。(後藤)

28. 酸化物陰極の活性化中に發生する微量酸素の定量

H. Isensee, *Z. physik. Chem.*, [B],

35, 303~16 (1937).

アルカリ土類金属の酸化物陰極の電子放出活性に関しては従来多くの研究が爲されたが、今日の處では、斯の種の陰極の特種の活性は、金属性 Ba に歸因するものと考へられて居る。而してこの Ba の成因としては、軸金属に酸化され易い金属を用いた場合には、之に依つて酸化物が還元される爲であると解釋されるが、Pt の如き金属を用いた場合にはそれ丈では説明されない。こんな場合には、活性化操作として、高温の下に 100—300 V の電場に於て電子放出を行ふ際に、BaO の電解が起つて、Ba を遊離するのであると考へられて居る。

若し然りとすれば、この時流れる電流は電子電流と電解電流の和として現れるわけであつて、この時酸化物が電解されるのであれば、酸素放出量から電解電流が計算される事になる。

この時發生する微量酸素の量は 10 分毎に陰極の加熱を停止して、Pd を通して導入された H₂ と白金線上で結合させ液體空氣で凝結させてその壓力の減少から計算された。

その結果、斯くして發生する酸素の電流/coul. 當

りの量は、時間と共に急激に減じ、最初は電解電流は全電流の 2%，最後には 0.01% の程度を示した。但しこれは Ba, Sr, Ca, の混合酸化物の場合である。又酸素量から計算された還元量の割合は大體 2% であつた。

BaO のみの場合には酸素放出速度は比較的、小であるが時間的變化が餘り認められなかつた。SrO の場合には殆ど酸素放出が認められなかつた。

上述の條件に於て、酸化物陰極の活性化の際に酸素の放出する事は認められたが、それに費されたと考ふ可き電流は全電流に比し極めて僅かであつてこれが活性化に對して主要な現象であるとは思はれない。その上、活性化は、兩極間に電壓をかけて電子放出を行はせなく共、單に加熱丈で可成りの程度に活性化される。又この加熱丈でも酸素の放出が相當認められるのであるからこの時既に酸化物の還元が起つて居るものと考へられる。白金表面で、こんな還元が行はれる事に就ては、次の二種類の可能性が考へられる。

1) 白金或は白金中に含有される不純物に依る還元反應

2) 單なる熱分解

尙著者は酸化物覆膜を流れる電流も、酸化物の電解に歸せず共、一部分遊離された Ba 金属の電子に依るものと解釋出来ると考へて居る。(後藤)

29. 粉末の密度

J. L. Culbertson & A. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*,

59, 306~8 (1937).

粉末物質、特に多孔性物質の密度測定は測定に使用する液體の種類によつて異なつた値を示し、此原因に就て色々議論されてゐる譯である。要するに微孔中へ進入する度合が色々の液體によつて異なる爲であるが、Cude & Hulet は液體の表面張力と流動性によつて支配されると云ひ、Harkins & Ewing は固液界面に於ける液體膜の壓縮度に支配されると云ふが之に對する反對説も亦ある譯である。

そこで著者は性質の全く異なつた試料としてシリカゲル及び活性炭(鐵物質を除く)を選び、數種の液體を使用して二つの試料に對する差異から有力なる示唆を得やうとした。

測定方法は普通の如く空氣中及び液體中に於ける

重量の測定を行い、液体の密度を入れて計算した。
25°C に於ける密度の測定結果は次の如くになった。

	木炭	シリカゲル
水	1.821	2.246
ベンゼン	1.994	2.149
四鹽化炭素	1.800	2.132
石油エーテル	2.083	2.125

注目すべき事は、水がシリカゲルに對して最高値を與へるに反して木炭の場合に最小の密度を與へ、石油エーテルは之と全く逆に木炭に對して最高値を與へるがシリカに對しては最小値を與へる事である。同様な結果は水とベンゼン、ベンゼンと石油エーテルの場合にも現はれてゐる。即ち此結果はシリカゲルの hydrophilic であり、木炭の organophilic な性質に由來する様である。

斯くの如き結果は液体分子の大きさ、流動性、表面張力或は壓縮率等の差によつてのみ説明する事は到底出来ない。

そこで著者は此原因を先づ固液界面のエネルギー減少の差に求めた。換言すれば界面に於ける兩種分子間の引力が第一義的なもので、固液界面に於ける液体膜の壓縮度の差は第二義的なものであるとした。

即ち固体が液体に濡れると表面エネルギーは減少し、斯かる場合に液体膜の壓縮度が高まつて大きい密度を與へる様になるであらう。併し見掛けの密度と表面エネルギーの減少及び液体の壓縮率との間の定量的な關係は與へる事が出来なかつた。(窪川)

30. 活性炭及びシリカの湿润熱

J. L. Culbertson & L. L. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 398~40 (1937).

上記の抄録によつて活性炭及びシリカゲルの見掛けの密度は測定に使用する液体によつて試料が濡れる場合には界面エネルギーの變化と密接な關係のある事が指摘された。界面エネルギーの減少は湿润熱によつて表はされるものであるから湿润熱を測定すれば此説の説明となる譯である。

試料の活性炭及びシリカゲルは密度測定の場合と同一條件にて造つた。ガラス管中にシールした試料をカロリメーター中にて割り、温度の上昇はベックマン寒暖計で讀んだ。

測定結果を密度の値と比較して掲げると次の如くである。

	シリカ		木炭	
	湿润熱 cal./g.	密度 g./cc.	湿润熱 cal./g.	密度 g./cc.
水	16	2.25	8.4	1.82
ニトロベンゼン	14.3	2.23	27.1	2.00
ベンゼン	11.2	2.15	21.0	1.99
二硫化炭素	6.7	2.21	29.5	2.02
四鹽化炭素	6.3	2.13	20.0	1.86
石油エーテル	4.3	2.12	23.8	2.08

此結果を見ると、水はシリカに對して最大の湿润熱を示し、木炭に對して最小の値を示すことは密度の場合と同様である。其他の場合も大體密度の順序と一致してゐる。兩者の定量的關係は得られてゐないが大體見掛けの密度測定には表面エネルギーの減少が重要な因子として入つて來る事は明かである。

(窪川)

31. 表面形成と蒸發現象に關係ある 稜エネルギー及び張力

W. D. Harking, *J. Chem. Phys.* 5, 135 (1937).

著者は表面及稜の形成に關する著者の考え方より半定量的計算によりて物質の或る量のエネルギーは三次元領域より表面に移るに従ひ増加する事を示した。此のエネルギー増加は表面より稜へ又稜より尖端へ移るに従つて順次大となる。斯様なエネルギー増加はポテンシャルエネルギーと考えてよいのである。

稜エネルギーは非常に少ないものであるが之は稜に於ける一分子に就いてのエネルギーが少なるに依るものではなくて稜の1cmに於ける分子数が表面の1cm²に於ける分子数及び固相又は液相の1c.c.に於ける數に比し非常に少ないのである。

實際に於て少くも無極固体に就いては結晶上の一點は稜よりも大なる溶解度及び蒸氣壓を有し稜に於ては表面に於けるよりも此の兩者は共に大なる事は既に知られて居る。

然も單一なる稜に於て最少極性の部は總ての轉位を少なからしめる爲に稜の最尖端に向つて配列するのであつて之は稜の自由エネルギーを最少ならしめる爲である。

著者は(C₂H₅)₂O 蒸氣又は空氣中に於ける稜エネルギーの大きさを計算したが其の結果は次表の如くである。(1cm に 2.2×10⁷ 個の分子數の單一分子層の理論稜の場合)。

エネルギー/cm $\times 10^6$ 分子

層に對し過剰の自由稜エネルギー.....2 (erg.)	
表面に對し過剰の自由稜エネルギー.....1	
層に對し過剰總エネルギー.....4.5	
層に對し過剰潜熱.....2.5	

稜エネルギーの種々の温度による變化は表面エネルギーの關係に全く同様である。而して層の厚さは表面及層に對し稜の過剰エネルギーを小とするものにて實際に於ては蒸氣又は空氣中に於てきへも分子の單一分子層の理想稜を作ることとは出来ない。若しも稜が二液層表面間に形成される場合に於ては之より鋭くない故に稜に於ける過剰のエネルギーは減少するのであつて恰も第二の凝結系が存在する場合に第一の液體の表面張力が低下されるのに類似する。有機物の結晶の稜エネルギーの大きさは液體に於ける大いさと大體同様であると推定する事が出来る。併し無機物結晶にては特に金屬の時は此の稜エネルギーは疑ひもなく非常に大となる。しかも NaCl の表面エネルギーは水の其れよりは大きであるが左程非常に大ではない。Lennard-Jones は正方晶系の鹽の結晶稜エネルギーの大きさは 1 cm に就き 4×10^{-6} erg であるとした。之と液體の稜エネルギー間の一致は推定し得る如く十分である。著者及 Lennard Jones の結果は Langmuir によつて見出されたる 6.54 dyne なる數値とは著しき不一致を來すのである。

著者は之に就いては此の論文にて論じて居る稜エネルギー又は稜張力とは別のもので無ければならぬとして居る。(根岸)

32. 固體及液體 NH₃ の熱容量及蒸氣壓、蒸發熱、熱數値及分光學的數値からのエントロピー値

R. Cverysreer & W. F. Giauque, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 254~9 (1937).

十分注意して精製したる NH₃ に就き正確なる測熱數値から計算したエントロピー値は分光學的數値から求めたるものと甚だよく一致するを見た。而して其の他の熱力學的數値も他の研究者の値と甚だよく一致せるを知つた。即ち mp. 及 bp. は夫々 195.36 及 239.68°K; 融解及蒸發熱は 1351.6 及 5581 cal./mole. である。固體及液體 NH₃ の蒸氣壓測定値は次式によりて甚だよく表はされる:

固體 NH₃: $176.92 \sim 195.36^\circ\text{K}$; $\log_{10} P \text{ (cm Hg)} = 1630.700/T + 9.00593$; 液體 NH₃: $199.26 \sim 241.59^\circ\text{K}$
 $\log_{10} P \text{ (cm. Hg)} = -1612.500/T - 0.02311 T + 0.000012521 T^2 + 10.83997$

此の方程式に關し, Berthelot の狀態方程式は NH₃ の不完全氣體なる事に對する補正を施すに用ひられるを知つた。

固體及液體 NH₃ の熱容量は 15°K~bp. に於て次表の様である。之等の値は滑かな曲線と與へる。

T°K	Cp	T°K	Cp
20	0.368	140	8.699
40	1.841	160	9.846
60	3.474	180	11.03
80	4.954	200	17.53
100	6.246	220	17.90
120	7.497	240	18.12

bp. に於ける氣體のモルエントロピーは熱力學第三法則の方法により計算して 44.13 を得た。而して分光學的數値より計算する時は 44.10 を得て居る以上の數値は分子スピニエントロピー ($R \ln 24 = 6.31$) は勘定には入れてない。

$1/2 \text{ N} + 3/2 \text{ H}_2 = \text{NH}_3$ (298.1°K) なる反應に對する Lewis 及 Randall の自由エネルギー式から計算したエントロピー値は同温に於ける熱的數値 45.94 のそれと甚だよく一致して居る。(根岸)